

09. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 1 4 日

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 0 8 7 3 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 8 7 3 3]

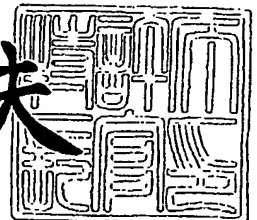
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17-1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4227

【提出日】 平成15年 4月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明 1-9-12

【氏名】 眞鍋 貴雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5丁目 2-23

【氏名】 道信 貴雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

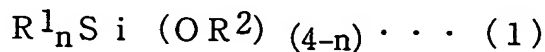
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法およびポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法であって、環状オルガノシロキサンを pH 5 以下の酸性条件下で乳化重合してポリオルガノシロキサン (A) を得た後に、(B) 下式 (1) で表される縮合反応性オルガノシラン、または、その部分加水分解縮合物を添加することを特徴とするポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。



(式中、 R^1 は任意の有機基、 R^2 は水素原子、または、炭素数 1～5 のアルキル基、 n は 0～3 の整数を表す)

【請求項2】 前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記 (B) 成分を 0.1～50 重量部添加し、pH 5 以下の酸性条件下、30～95℃の温度で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項3】 (B) 成分を添加する際の (A) 成分の温度が 10～50℃であることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項4】 (A) 成分が、環状オルガノシロキサン 100 重量部、および、(C) 分子中にラジカル重合性官能基を有するアルコキシシラン化合物 0.01～20 重量部とを、界面活性剤の存在下で乳化分散させて初期エマルジョンを得、このエマルジョンを 30℃～95℃の温度で重合することを特徴とする請求項1～3 何れか一項に記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項5】 (A) 成分が、環状オルガノシロキサンを pH 5 以下の酸性条件下で乳化重合して得られるポリオルガノシロキサンを少なくとも 6 時間、10～50℃の温度で熟成させることを特徴とする、請求項1～4 何れか1項に記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項6】 (C) 成分のアルコキシシラン化合物のラジカル重合性官能基

が、(メタ) アクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル、および、スチリル基からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の製造方法によって得られるポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、該エマルジョンに含有されるポリオルガノシロキサン粒子 95～30 重量部とビニル系単量体 5～70 重量部（併せて 100 重量部）を重合して得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法、および、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に環状シロキサンの酸触媒条件下での乳化重合においては、重合転化率は概ね 85% 程度に留まることが広く知られており、重合転化率の改善が期待される。（例えば、特許文献 1、非特許文献 1 を参照）

また、近年、ポリオルガノシロキサン樹脂での低分子量シロキサンの残留による汚染の問題や、低分子量環状シロキサンによる環境の影響についても問題となっており、可能な限り、低分子量シロキサンの残留を少なく抑えることが必要となってきた。

【0003】

一方、ポリオルガノシロキサンの乳化重合技術として、ポリオルガノポリシロキサン、および、ケイ素原子結合縮合反応性基を有するオルガノシランまたはその部分加水分解縮合物、から得られるポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法は公知である。

【0004】

例えば、環状オルガノシロキサンと官能基結合オルガノトリアルコキシシラン

とを乳化重合する方法（特許文献2参照）、また、特許文献3では、シロキサン
の重合時に3～4官能性のアルコキシシラン類を架橋剤として添加する方法が例
示されている。また別の文献（特許文献4参照）では、オルガノポリシロキサン
存在下に、2～4官能性のアルコキシシラン類を架橋剤として添加してなるポリ
オルガノシロキサンエマルジョンの製造方法について記載され、さらに詳しくは
、予備重合ラテックスとしてポリシロキサン1～50重量%、好ましくは10～
30重量%の存在下、環状または直鎖状の低分子シロキサンおよび架橋剤を乳化
重合させる方法について述べられている。

【0005】

これらは、乳化重合時において、環状シロキサン以外の加水分解性ケイ素官能
基を有する化合物（アルコキシシラン）を共存させる技術であるが、ポリシロキ
サン重合時に、低分子量シロキサン成分として多官能アルコキシランを共存させ
ることで、重合時に所望しない架橋剤同士の縮合反応が進行し、スケール粒子の
副生成物が生成するため、物性に悪影響を与える可能性が懸念され、また、更な
る重合転化率の向上手段が望まれていた。

【0006】

【特許文献1】

米国特許532471号明細書

【0007】

【特許文献2】

特公昭56-38609号公報

【0008】

【特許文献3】

特開昭60-252613号公報

【0009】

【特許文献4】

特開昭61-106614号公報

【0010】

【非特許文献1】

「けい素樹脂」日刊工業新聞社出版、昭和49年2月2日、p. 38

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、副生成物の生成が少なく、さらに、環状シロキサンの変換率を向上することが可能となる、ポリオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法、および、それから得られるオルガノシロキサン系グラフト重合体を提供することである。

【0012】

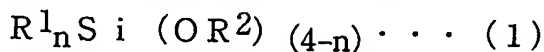
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0013】

すなわち、本発明は、

ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法であって、環状オルガノシロキサンを pH 5 以下の酸性条件下で乳化重合してポリオルガノシロキサン (A) を得た後に、(B) 下式 (1) で表される縮合反応性オルガノシラン、または、その部分加水分解縮合物を添加することを特徴とするポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法 (請求項 1)、



(式中、 R^1 は任意の有機基、 R^2 は水素原子、または、炭素数 1～5 のアルキル基、 n は 0～3 の整数を表す)

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記 (B) 成分を 0.1～50 重量部添加し、pH 5 以下の酸性条件下、30～95℃の温度で反応させることを特徴とするポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法 (請求項 2)、

(B) 成分を添加する際の (A) 成分の温度が 10～50℃であることを特徴とする、上記記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法 (請求項 3)

(A) 成分が、環状オルガノシロキサン 100 重量部、および、(C) 分子中にラジカル重合性官能基を有するアルコキシシラン化合物 0.01～20 重量部とを、界面活性剤の存在下で乳化分散させて初期エマルジョンを得、このエマルジ

ヨンを 30℃～95℃の温度で重合することを特徴とする上記記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法（請求項4）、

（A）成分が、環状オルガノシロキサンを pH 5 以下の酸性条件下で乳化重合して得られるのポリオルガノシロキサンを少なくとも 6 時間、10～50℃の温度で熟成させることを特徴とする、上記記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法（請求項5）、

（C）成分のアルコキシシラン化合物のラジカル重合性官能基が、（メタ）アクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル、および、スチリル基からなる群より選択されることを特徴とする、上記記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法（請求項6）、

上記記載の製造方法によって得られるポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、該エマルジョンに含有されるポリオルガノシロキサン粒子 95～30 重量部とビニル系単量体 5～70 重量部（併せて 100 重量部）を重合して得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（請求項7）、
に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

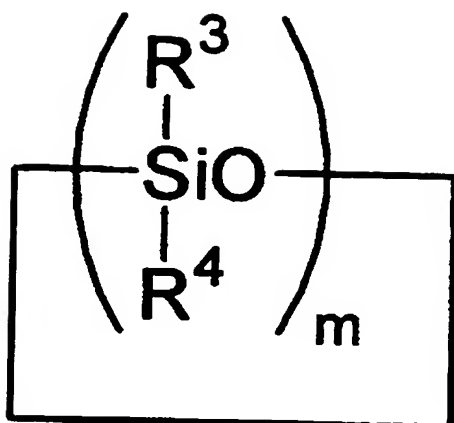
まず初めに、本発明における（A）～（C）の各成分について説明する。

【0015】

本発明における（A）成分であるポリオルガノシロキサンは、環状オルガノシロキサンを pH 5 以下の酸性条件下で乳化重合して得られる。ここで、環状オルガノポリシロキサンとしては、下記構造式（化1）で示されるものが好ましい。

【0016】

【化1】

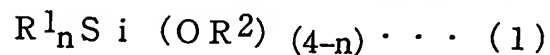


(但し、式中 R^3 、 R^4 はそれぞれ水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アリル基、フェニル基等の炭素数1～8の1価炭化水素基であり、 m は3～8の数である。各繰返し単位において、 R^3 、 R^4 は同一または異なっているいてもよい。)

さらに具体的には、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1, 1-ジエチルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、フェニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1-ジフェニルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、1, 2, 3, 4-テトラビニル-1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、1, 2, 3, 4-テトラフェニル-1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどが例示される。

【0017】

本発明における(B)成分は、重合転化率を向上させるための必須成分である。本発明における(B)成分は下式



(式中、 R^1 は任意の有機基、 R^2 は水素原子、または、炭素数1～5のアルキル基、 n は0～3の整数を表す)

で表される縮合反応性オルガノシラン、または、その部分加水分解縮合物であれば、特に制限はない。以下、式(1)の構成について、さらに詳細に説明する。

【0018】

式中 R^1 は任意の有機基であれば特に制限はないが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、トルイル基等のアリール基等が例示される。

【0019】

また、 R^1 としては、前述のラジカル重合性官能基、あるいは、ラジカル重合性官能基を有するアルキル基であっても良い。この場合、後述の(C)成分と同一の成分となりうるが、(A)成分および(C)成分の重縮合を実施した後に添加し、本発明の目的である重合転化率の向上が達成される範囲においては特に問題とならない。

【0020】

式中 R^2 は、水素原子、または、炭素数1～5のアルキル基であれば特に制限はない。ここで、式中の縮合反応性基 OR^2 は、(A)成分である環状オルガノシロキサンの乳化重合で得られるポリオルガノシロキサンのシラノール末端と縮合反応する。このとき、酸性条件下にて、低分子量のオルガノシロキサン末端のシラノールと反応することで、不揮発分化することが可能となり、結果として、重合転化率が向上するものと考えられる。しかしながら、反応の選択性、スケール粒子等の副生成物の生成の抑制という観点から、炭素数1～5のアルキル基、さらには、炭素数2～4であることが好ましい。炭素数が少ないと加水分解性が高く、反応の選択性が低くスケール粒子等が生成する場合がある。ただし、式 R^1 がアリール基である場合、縮合反応性が抑えられ、反応の選択性が確保できることから、水素原子、あるいは、炭素数1～5のアルキル基を好ましく使用することができる。

【0021】

式中の整数 n は、縮合反応性のシラノール基(R^2 が水素原子の場合)、またはアルコキシ基(R^2 が炭素数1～5のアルキル基の場合)の数を決定するものであり、得られるポリオルガノシロキサンエマルジョンに含まれるポリオルガノシロキサン粒子の特性を決定する大きな因子となる。

【0022】

$n = 0$ または 1 の場合、(B) 成分は縮合反応性基を 4 または 3 個有し、(A) 成分の架橋剤として機能するため、得られるポリオルガノシロキサン粒子に、ゴム弾性を付与することができる。一方、 $n = 2$ の場合、2 官能性の縮合反応性オルガノシランとなり、前述の $n = 0$ または 1 の場合と異なり、架橋剤としての機能を有さず、直鎖状のポリオルガノシロキサン粒子を含むポリオルガノシロキサンエマルジョンを得ることができる。縮合反応性基の数は、所望の特性に応じて、任意に選択することができる。

【0023】

本発明における (B) 成分の添加量は、(A) 成分 100 重量部に対して、0.1 ~ 50 重量部が好ましく、更には 0.5 ~ 20 重量部の範囲で使用する事が好ましい。添加量が少なすぎると、重合転化率向上の効果が発現されず、また、多すぎると、副反応によるスケール粒子の生成等の問題を起こす可能性がある。

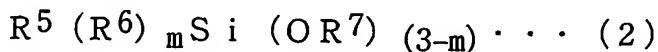
【0024】

本発明における (C) 成分は、分子中にラジカル重合性官能基を有するアルコキシシラン化合物であり、後述のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を得るための必須成分である。

【0025】

本発明における (C) 成分としては、下式 (2) に示すような構造を有する化合物である。

【0026】



(式中、 R^5 はラジカル重合性官能基を有する有機基、 R^6 は任意の有機基で R^5 と同一であっても良い、 R^7 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、 m は 0 または 1 の整数を表す)

ここで、ラジカル重合性官能基 R^5 としては、(メタ) アクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル、および、スチリル基が例示される。また、(C) 成分として、さらに具体的には、例えば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ

ーメタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどの（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシランなどのビニルフェニル基含有シラン化合物、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基含有シラン化合物、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどのメルカプト基含有シラン化合物が挙げられる。。これらのなかでは（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、ビニル基含有シラン化合物、メルカプト基含有シラン化合物が経済性の点から好ましく用いられる。

【0027】

また、ケイ素原子上のアルコキシ基OR⁷の数は、2（式2においてm=1の場合）または3（式2においてm=0の場合）のものを好適に用いることができる。アルコキシ基の数が2の場合、本発明によって得られるポリオルガノシロキサンエマルジョンに含まれるポリオルガノシロキサン粒子は直鎖状を構造を有し、また、アルコキシ基の数が3の場合、架橋剤としての機能も有するため、ポリオルガノシロキサン粒子にゴム弾性を付与することができる。

【0028】

次に、本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法を説明する。

【0029】

本発明においては、環状オルガノシロキサン、また、必要に応じて（C）成分である、分子中にラジカル重合性官能基を有するアルコキシシラン化合物を、環状オルガノシロキサン100重量部に対して、好ましくは0.01～20重量部、界面活性剤および水とともに、ホモミキサー、コロイドミル、ホモジナイザー等の乳化機器を使用して、水中へ均一に乳化分散して初期エマルジョンを得、乳化重合を行なう。ここで、使用する水の量については特に制限はなく、低重合度オルガノポリシロキサンを乳化分散させるために必要な量であればよく、通常、環状オルガノシロキサン（A）の100重量部に対して10～500重量部で

ある。この水の量が10重量部未満であると、疎水性油である低重合度オルガノポリシロキサンの量が多すぎてエマルジョンがW/OからO/Wへ転相せず、水が連続相となり難く、また、500重量部を超えると、安定性に乏しくなる場合がある。また、前記乳化重合では、酸性状態で乳化能を失わない界面活性剤が好適に用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さらに、アルキルベンゼンスルホン酸、および、アルキルスルホン酸は、ポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用するので特に好ましい。前記界面活性剤の使用量は、上記の初期エマルジョン中に0.05~20重量%となる量であることが好ましく、更には、0.1~10重量%となる量であることが好ましい。界面活性剤の使用量が少なすぎると、得られるエマルジョンの安定性が低下する恐れがあり、一方、多すぎると、本発明によって得られるポリオルガノシロキサンエマルジョン、また、それから得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の用途が限定される恐れがある。

【0030】

前述の初期エマルジョンについて、攪拌のもと、乳化重合を行ない、(A)成分のポリオルガノシロキサンを得る。この際、乳化重合は、pH5以下で行い、反応温度は30~95℃であることが好ましい。30℃未満では重合速度が遅くなり、95℃を超えると安定性の乏しいものとなる恐れがある。また、重合時間は、1時間未満だと重合が不十分であり、100時間を超えて重合してもそれ以上重合反応は進行しないため、1~100時間が好ましく、さらに好ましくは5~50時間である。

【0031】

通常、酸性条件下では、環状オルガノシロキサン重合によって得られるポリオルガノシロキサンの骨格を形成している $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化し、さらには、低温になるほど高分子量のポリオルガノシロキサンが生成しやすくなる。従って、本発明における (A) 成分、必要に応じて (C) 成分の重縮合において、重合転化率が好ましくは 75%~89%、さらに好ましくは 82%~89% に達した時点で、加熱をやめ、重合温度以下の温度、具体的に例えば、好ましくは 10~50℃、さらに好ましくは 20~45℃ にまで、冷却し、少なくとも 6 時間、熟成を行うことが好ましい。この際、温度が 10℃ より低いと、冷却に長時間必要となるため生産性に優れず、50℃ を超えると、熟成によるポリオルガノシロキサンの高分子量化が不十分となる恐れがある。また、通常、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムといったアルカリ成分で中和することが一般的であるが、本発明においては、(B) 成分と反応させて使用するため、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムといったアルカリ成分での中和の必要は特にない。ただし、長時間の保管等の場合やポリオルガノシロキサンの分子量を狭い範囲で制御したい場合等、必要に応じて、中和を実施し、本発明によるポリオルガノシロキサンエマルジョンを製造する際に再度、酸性条件に調整してもよい。

【0032】

次に、熟成を終えた (A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分 0.01~20 重量部を添加する。(B) 成分を添加する際の (A) 成分のエマルジョンの温度は、10~50℃ が好ましく、さらには 20~45℃ が好ましい。温度が 50℃ を超えた場合、ミセル内のポリオルガノシロキサンのシラノール基と反応する前に、副反応が優先し、重合転化率向上の効果が得られない。さらには、(B) 成分が加水分解および縮合することによって発生するスケール粒子等の副生成物を生成するため、ポリオルガノシロキサンエマルジョンやそれから得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の物性面で悪影響を与える可能性がある。また、温度が低すぎると、冷却・再加熱に時間を要するため、生産性の面で好ましくない。

【0033】

なお、本発明でいう重合転化率は、(A)成分を製造時に用いる、環状オルガノシロキサン低揮発分への転化率であり、重合中の固形分濃度から算出され、さらに具体的には、

(重合転化率) = [(エマルジョン中の全成分の重量部数) × (重合エマルジョンの固形分濃度) - (環状オルガノシロキサン以外の固形分の重量部数)] / (環状オルガノシロキサンの重量部数)

で算出される。ここで、固形分濃度は、重合時のエマルジョンを軟膏缶に1～2g程度採取し、130℃のオーブンで1時間加熱乾燥し、残留する固形分の割合である。本発明においては、(A)成分製造時の環状オルガノシロキサンの重合転化率を、(B)成分の添加により、さらに5～10%向上させることができ、その際のスケール粒子等、副生成物の発生を抑制することが可能となる。また、さらには、(B)成分に含まれる官能基により、新たな機能性を付与することが可能となる。

【0034】

次に、本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンから得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体について、説明する。

【0035】

本発明によって得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂に配合され、耐衝撃性等に優れた樹脂組成物を与える。

【0036】

本発明のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、本発明によって得られるポリオルガノシロキサンエマルジョンに含有されるポリオルガノシロキサン粒子、好ましくは95～30重量部、さらに好ましくは90～50重量部と、ビニル系単量体、好ましくは5～70重量部、更に好ましくは10～50重量部、を合計量が100重量部になるように重合して得られる。該ポリオルガノシロキサン粒子が少なすぎる場合、グラフト共重合体全体としてのポリオルガノシロキサンによって発現される特性（衝撃吸収、難燃性、撥水性等）の効果が発現され

ず、また、ビニル系単量体が少なすぎる場合、マトリクス樹脂への良好な分散性が得られない恐れがある。

【0037】

前記ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族アルケニル化合物、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリ酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、エチレン、プロピレン等のオレフィン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジオレフィン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレンジメタクリレート等が例示される。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用して使用してもよい。

【0038】

前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、本発明によって得られるポリオルガノシロキサンエマルジョン中で前記ビニル系単量体のラジカル重合を行なえばよい。また、ビニル系単量体は、いずれも1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。

【0039】

前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などくに限定なく行なうことができる。

【0040】

ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロ

ニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

【0041】

また、前記レドックス系で使用される還元剤としては硫酸第一鉄／グルコース／ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄／デキストロース／ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄／ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート／エチレンジアミン酢酸塩などの混合物などが挙げられる。。

【0042】

前記ラジカル重合開始剤の使用量は、用いられるビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.005～20重量部が好ましく、さらには0.01～10重量部であり、とくには0.03～5重量部であるのが好ましい。前記ラジカル重合開始剤の量が0.005重量部未満のばあいには反応速度が低く、生産効率が悪くなる傾向があり、20重量部をこえると反応中の発熱が大きくなり製造が難しくなる傾向がある。

【0043】

また、ラジカル重合の際に必要な応じて連鎖移動剤も使用することができる。該連鎖移動剤は通常の乳化重合で用いられているものであればよく、特に限定はされない。

【0044】

前記連鎖移動剤の具体例としては、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどが挙げられる。

【0045】

連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、ビニル系単量体100重量部に対して0.01～5重量部であることが好ましい。前記連鎖移動剤の量が0.01重量部未満の場合には用いた効果が得られず、5重量部を超えると重合速度が遅くなり生産効率が低くなる傾向がある。

【0046】

また、重合時の反応温度は、通常30～95℃であるのが好ましい。

【0047】

乳化重合によってえられたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、エマルジョンからポリマーを分離して使用してもよく、エマルジョンのまま使用してもよい。ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を分離する方法としては、通常の方法、例えばエマルジョンに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりエマルジョンを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法が挙げられる。。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0048】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(製造例 1)

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 300 重量部、5 % ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液 0.5 重量部 (固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン 100 重量部、からなる混合物をホモミキサーにて 7000 rpm で 5 分間攪拌してポリオルガノシロキサンの初期エマルジョンを調製し、一括で添加した。

【0049】

次に、10 % ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部 (固形分) を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で 80℃ まで昇温させた。80℃ 到達後、80℃ で 6 時間攪拌を続けたのち、25℃ に冷却して 20 時間放置した。この際の、環状オルガノシロキサンの重合転化率は 83 % であった。また、このエマルジョンの pH は約 2 であった。

(製造例 2)

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 300 重量部、5 % ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液 0.5 重量部 (固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン 100 重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン 5 重量部の成分からなる混合物をホモミ

キサーにて 7000 rpm で 5 分間攪拌してポリオルガノシロキサン の 初期エマルジョンを調製し、一括で添加した。

【0050】

次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部（固形分）を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で 80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃で 6 時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して 20 時間放置した。この際の、環状オルガノシロキサンの重合転化率は 85%であった。また、このエマルジョンの pH は約 2 であった。

【0051】

（実施例 1）

製造例 1 で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン 100 重量部に対して、5 重量部に相当する量のテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物（商品名：メチルシリケート 51、多摩化学製）を添加し、60℃で 3 時間反応させた。反応時の pH は 2 であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムで pH 6.9 とした。

【0052】

このようにして得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンを 1 g 軟膏缶にとり、130℃のオーブンで 1 時間加熱し、固形分濃度を算出し、重合転化率を算出した。重合転化率およびスケール量の評価を表 1 に示す。

【0053】

（実施例 2）

製造例 1 で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン 100 重量部に対して、5 重量部に相当する量のテトラエトキシシランを添加し、80℃で 3 時間反応させた。反応時の pH は 2 であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムで pH 6.9 とした。

【0054】

このようにして得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンを 1 g 軟膏缶にとり、130℃のオーブンで 1 時間加熱し、固形分濃度を算出し、重合転化率を算出した。重合転化率およびスケール量の評価を表 1 に示す。

【0055】

(実施例3)

製造例1で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン100重量部に対して、3重量部に相当する量のジフェニルジメトキシランを添加し、80℃で3時間反応させた。反応終時のpHは2であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムでpH6.9とした。重合転化率およびスケール量の評価を表1に示す。

【0056】

(実施例4)

製造例1で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン100重量部に対して、5重量部に相当する量のメルカプトプロピルトリメトキシシランを添加し、60℃で3時間反応させた。反応時のpHは2であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムでpH6.9とした。

【0057】

このようにして得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンを1g軟膏缶にとり、130℃のオーブンで1時間加熱し、固形分濃度を算出し、重合転化率を算出した。重合転化率およびスケール量の評価を表1に示す。

【0058】

(実施例5)

製造例2で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン100重量部に対して、5重量部に相当する量のテトラメトキシシランの加水分解部分縮合物（商品名：メチルシリケート51、多摩化学（株）製）を添加し、60℃で3時間反応させた。反応時のpHは、2であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムでpH6.9とした。

【0059】

このようにして得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンを1g軟膏缶にとり、130℃のオーブンで1時間加熱し、固形分濃度を算出し、重合転化率を算出した。重合転化率およびスケール量の評価を表1に示す。

【0060】

(実施例6)

製造例2で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン100重量部に対して、5重量部に相当する量のテトラエトキシシランを添加し、80℃で3時間反応させた。反応時のpHは2であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムでpH6.9とした。

【0061】

このようにして得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンを1g軟膏缶にとり、130℃のオーブンで1時間加熱し、固形分濃度を算出し、重合転化率を算出した。重合転化率およびスケール量の評価を表1に示す。

【0062】

(実施例7)

製造例2で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン100重量部に対して、3重量部に相当する量のジフェニルジメトキシシランを添加し、80℃で3時間反応させた。反応時のpHは2であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムでpH6.9とした。

【0063】

このようにして得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンを1g軟膏缶にとり、130℃のオーブンで1時間加熱し、固形分濃度を算出し、重合転化率を算出した。重合転化率およびスケール量の評価を表1に示す。

【0064】

(実施例8)

製造例2で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンについて、使用したオクタメチルシクロテトラシロキサン100重量部に対して、5重量部に相当する量のメルカプトプロピルトリメトキシシランを添加し、60℃で3時間反応させた。反応時のpHは2であった。反応終了後、炭酸水素ナトリウムでpH6.9とした。

【0065】

このようにして得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンを1g軟膏缶に

とり、130℃のオーブンで1時間加熱し、固形分濃度を算出し、重合転化率を算出した。重合転化率およびスケール量の評価を表1に示す。

【0066】

(比較例1)

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、純水300重量部、5%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液0.5重量部(固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物(商品名:メチルシリケート51、多摩化学(株)製)5重量部からなる混合物をホモミキサーにて7000rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサンの初期エマルジョンを調製し、一括で添加した。

【0067】

次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部(固形分)を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃で6時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して2.0時間放置したのち、炭酸水素ナトリウムで中和し、pH6.8とした。このときの環状オルガノシロキサンの重合転化率は87%であった。また、重合器の底面や側面、攪拌翼に多数のスケール粒子が発生していた。

【0068】

【表 1】

	製造例（比較例）で のエマルジョンの 重合転化率	本発明による エマルジョンの 重合転化率	スケール量
実施例 1	83	90	少
実施例 2	83	91	少
実施例 3	83	92	なし
実施例 4	83	89	少
実施例 5	85	91	少
実施例 6	85	92	少
実施例 7	85	92	なし
実施例 8	85	89	少
比較例	87	—	多

以上の結果から、本発明による重合転化率を向上させることが可能となり、また、スケール粒子の発生量も抑制することが可能となることが明らかである。

【0069】

（実施例 9）

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 240 重量部（オルガノシロキサンエマルジョンからの持ち込み分を含む）、および上記ポリオルガノシロキサンエマルジョンをポリオルガノシロキサン粒子量で 70 重量部（固形分）に該当する量を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に 40℃まで昇温させた。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム（EDTA）0.01 重量部、硫酸第一鉄 0.0025 重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル 1 重量部とクメンハイドロパーオキサイド 0.01 重量部（固形分）の混合物を一括で追加し、40℃で 1 時間攪拌を続けた。その後、メタクリル酸メチル 30 重量部、および、クメンハイドロパーオキサイド 0.06 重量部（固形分）の混合物を 1.5 時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに 1 時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスを得た。こ

のとき、ビニル単量体の重合転化率は99%であった。

【0070】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4重量部（固形分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを85℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体を得た。得られた粉体の外観は良好であった。

【0071】

【発明の効果】

本発明により重合転化率の向上を可能とするポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スケール粒子等の副生成物の生成が少なく、さらに、環状シロキサン
の転化率を向上することが可能となる、ポリオルガノポリシロキサンエマルジ
ョンの製造方法、および、それから得られるオルガノシロキサン系グラフト重合体
を提供すること。

【解決手段】 (A) 環状オルガノシロキサンを pH 5 以下の酸性条件下で乳化重
合して得られるポリオルガノシロキサン、および、(B) 縮合反応性オルガノシ
ラン、または、その部分加水分解縮合物、から得られるポリオルガノシロキサン
エマルジョンについて、(A) 成分 100 重量部に対して、前記 (B) 成分を 0
. 1 ~ 50 重量部添加し、pH 5 以下の酸性条件下、30 ~ 95℃の温度で反応
させて製造する。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 3 - 1 0 8 7 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社